

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-325646
 (43)Date of publication of application : 10.12.1993

(51)Int.CI.

H01B 5/14
 C04B 41/87
 G02F 1/1343
 H01B 5/00
 H01B 13/00
 H05B 33/28

(21)Application number : 05-032253

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
 TOHOKU KAKO KK

(22)Date of filing : 22.02.1993

(72)Inventor : YUKINOBU MASAYA
 KAWADA SOICHI
 CHIKUI YASUO

(30)Priority

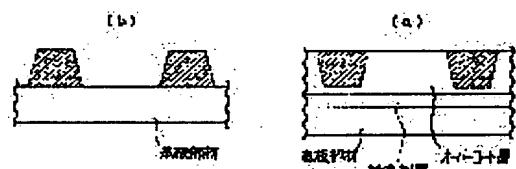
Priority number : 04 41275 Priority date : 27.02.1992 Priority country : JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTING SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a transparent conducting substrate having low surface resistance and excellent in optical characteristics.

CONSTITUTION: A transparent conducting substrate is constituted of a substrate member transmitting visible light, a transparent overcoat layer formed on the substrate member, and a transparent conducting film formed on the overcoat layer and containing conducting ultra-fine grains. Transparent conducting ink is printed or coated and hardened on a base material to form an overcoat layer, it is stuck to the substrate member with an adhesive, then the base material is peeled off to manufacture the transparent conducting substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325646

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 5/14	A			
C 04 B 41/87	C			
G 02 F 1/1343		9018-2K		
H 01 B 5/00	F			
13/00	5 0 3 B	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 13 頁) 最終頁に続く

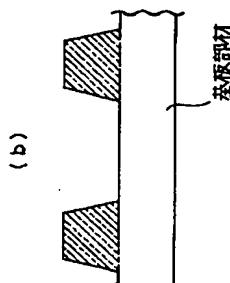
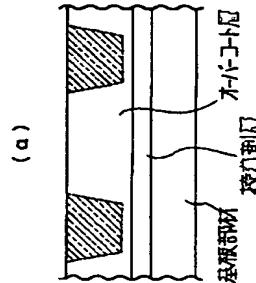
(21)出願番号	特願平5-32253	(71)出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成5年(1993)2月22日	(71)出願人	000221959 東北化工株式会社 東京都品川区西五反田7丁目9番4号
(31)優先権主張番号	特願平4-41275	(72)発明者	行延 雅也 愛媛県新居浜市王子町1-7
(32)優先日	平4(1992)2月27日	(72)発明者	川田 宗一 愛媛県新居浜市王子町1-7
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	筑井 泰夫 栃木県那須郡南那須町田野倉17
		(74)代理人	弁理士 塙原 泰司

(54)【発明の名称】 透明導電性基板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 表面抵抗が低く且つ光学特性の優れた透明導電性基板とその製造方法を提供すること。

【構成】 本透明導電性基板は、可視光線を透過する基板部材と、基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、オーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とから成る。この透明導電性基板は、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して硬化させた後オーバーコート層を形成させたものを接着剤で基板部材に貼り合わせ、基材を剥離することにより製造される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光線を透過する基板部材と、該基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、該オーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とを有する透明導電性基板。

【請求項2】 導電性の超微粒子は粒径が0.1μm以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の比抵抗は0.05Ω·cm以下である請求項1に記載の透明導電性基板。

【請求項3】 導電性の超微粒子は粒径が0.1μm以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の光透過率は70%以上で表面抵抗は200Ω/□以下である請求項1に記載の透明導電性基板。

【請求項4】 基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥することにより透明導電膜を形成するか或いは乾燥後これに紫外線を照射するか又はこれを焼成し透明導電膜を形成した後、該透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線を透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と該基板部材とを貼り合わせた後上記オーバーコート層及び/又は接着剤を硬化せしめ、硬化後上記基材を剥離することにより上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写するようにした透明導電性基板の製造方法。

【請求項5】 基材上に一次コーティング層を形成した後、該一次コーティング層上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥し、その後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、該透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と該基板部材とを貼り合わせた後、上記オーバーコート層及び/又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材を剥離することにより、上記基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写するようにした透明導電性基板の製造方法。

【請求項6】 一次コーティング層が透明導電インクを塗布するか、又は塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して0.5μm以下の厚さに形成される請求項5に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項7】 一次コーティング層が樹脂と溶剤から成る塗布液を塗布するか、又は該塗布液の塗布後に不活性ガス雰囲気中で熱処理して0.2μm以下の厚さに形成される請求項5に記載の透明導電性基板の製造方法。

【請求項8】 基材として、プラスチックフィルム、プラスチックロール、硝子板、セラミック板、金属板又は金属ロールを用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項9】 基板部材として、ポリエステル又はポリ

2

エーテルサルファンのフィルム又は硝子を用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項10】 透明導電インクとして、酸化物系超微粉を溶剤に分散させて用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項11】 透明導電インクとして、酸化物系超微粉と熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂とを溶剤に分散させて用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

10 【請求項12】 酸化物系超微粉として、インジウム-錫酸化物又は錫-アンチモン酸化物の超微粉が用いられる請求項10又は11に記載の製造方法。

【請求項13】 オーバーコート液及び接着剤として、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂を用いる請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項14】 焼成が、先ず大気中300°C~800°C、次に不活性ガス雰囲気中300°C~800°Cで行われるようにした請求項4乃至7の何れかに記載の製造方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タッチパネル、液晶装置又はエレクトロルミネセンス表示素子等における透明電極等として用いられる透明導電性基板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に透明導電膜は、インジウム-錫酸化物(ITO)や錫-アンチモン酸化物ATO等の酸化物をスパッタ法やCVD法によりガラス又はプラスチックフィルム上に成膜して得られるが、これらの方

30 法は高価な装置を必要とし、生産性が低いため安価に得ることは困難であり、又大面積の膜を得るのに適していない。

【0003】 そこで、従来これらの問題を解決するために、導電性の超微粉を含む透明導電インクを基材に印刷し硬化させて透明導電回路を形成する方法が用いられて來た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この透明導電インクは、導電性超微粉をフライーとし、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂等の樹脂をバインダーとし、その他に溶剤及び少量の分散剤等の添加剤を含んでいる。そして、この透明導電インクをガラスやプラスチックフィルム上に印刷した後硬化(乾燥硬化、熱硬化、紫外線硬化)させると、フライーとしての導電性超微粉がバインダーとしての樹脂により相互に接触した状態で固定されて、導電性塗膜となる。従って、バインダーとして用いられる樹脂の量が多過ぎると、フライー粒子間に樹脂が介在して粒子同志の接触を妨害するため、塗膜の表面抵抗が増大する。一方、樹脂の量が少な

いと、フライ粒子の接触は良好で塗膜の表面抵抗は低下するが、粒子間に空隙が生じ、この空隙が光の散乱因子となって塗膜の光学特性である光の透過率が低下し、塗膜のヘーズ値（くもりの度合）が増加すると同時に膜強度や密着力が低下する。従って、バインダーとして用いる樹脂量には最適値が存在するが、例えば、抵抗を重視すれば塗膜のヘーズ値が増大して光学的には不十分な膜となり、従来の印刷法では、塗膜の表面抵抗と光学特性の双方を共に満足させることは不可能であった。

【0005】又、ITO超微粒子を含むインクをガラス等の基板に塗布した後500°C以上の高温で焼成することにより透明導電膜を形成する方法も知られているが、この方法では、高温でITO超微粒子同志が緩やかに焼結するために、常温で行う上記印刷法に較べて膜の表面抵抗は著しく低下するが、基板部材としてポリエチル等のプラスチックフィルムを用いることはできず、又ITO超微粒子間に空隙が残るため透明導電膜の光学特性については印刷法と同様に問題があった。

【0006】本発明は、従来の技術の有するこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、表面抵抗が低く且つ光学特性の優れた透明導電性基板及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明による透明導電性基板は、可視光線を透過する基板部材と、基板部材上に形成された透明なオーバーコート層と、このオーバーコート層上に形成された導電性の超微粒子を含む透明導電膜とを備えている。導電性の微粒子は好ましくは粒径が0.1μm以下のインジウム-錫酸化物であり、透明導電膜の比抵抗は0.05Ω·cm以下であるか、又は光透過率は70%以上で表面抵抗は200Ω/□以下である。

【0008】又、本発明によれば、この透明導電性基板は、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布して乾燥することにより透明導電膜を形成するか或いは乾燥後これに紫外線を照射するか又はこれを焼成し透明導電膜を形成した後、この導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次に上記オーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線を透過する基板部材に対面させた状態で上記基材と基板部材とを貼り合わせた後上記オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後上記基材を剥離することにより基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写させて、製造される。

【0009】更に本発明によれば、この透明導電性基板は、基材上に樹脂又は不活性ガス中で熱処理された樹脂から成る厚さ0.2μm以下か、又は導電性酸化物超微粉を含む厚さ0.5μm以下の一次コーティング層を形成した後、この一次コーティング層上に透明導電インク

を印刷又は塗布して乾燥した後、焼成することにより透明導電膜を形成した後、この透明導電膜上にオーバーコート液を塗布することによりオーバーコート層を形成せしめ、次にこのオーバーコート液又は接着剤により上記オーバーコート層を可視光線が透過する基板部材に対面させた状態で基材と基板部材とを貼り合わせた後、オーバーコート層及び／又は接着剤を硬化せしめ、硬化後、上記基材を剥離することにより基板部材上に上記オーバーコート層と透明導電膜を転写させて、製造される。

- 10 【0010】本発明によれば、基材としてプラスチックフィルム、プラスチックロール、ゴムフィルム、ゴムロール、セラミック板、金属板又は金属ロール等が用いられ、基板部材としてポリエチル又はポリエーテルサルファン等のプラスチックフィルム、硝子等が用いられ、透明導電インクとしてインジウム-錫酸化物又は錫-アンチモン酸化物等の酸化物系の超微粉を溶剤に分散させるか或いはこれに更に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂を加えて分散させて用いられ、オーバーコート液又は接着剤として紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が用いられ、焼成は先づ大気中300～800°Cで次に不活性ガス中300～800°Cで行われる。

【0011】

【作用】基材の面の平滑度は、本発明によって得られる透明導電膜の表面の平滑度となる。従って、好ましくは基材には平滑な面を有する硝子、セラミック、ポリイミド等の耐熱性プラスチック、金属等が用いられる。従来の印刷法では、印刷は2～5μmの膜厚を以て行われるため印刷部分と基材との間には2～5μmの凹凸が生じるが、本発明方法では、平滑な基材を用いることで上記凹凸を0.2μm以下に抑えることができる。基材の形状は、平面でも曲面でもよく、例えばフィルム状、板状、ロール状等が用いられる。

【0012】基材上及び一次コーティング層上への透明導電インクの印刷には、スクリーン印刷法、グラビア印刷法等が用いられ、基材上への透明導電インクの塗布には、ワイヤーバーコーティング法、ドクターブレードコーティング法、ロールコーティング法等が用いられる。

【0013】透明導電インクは、フライーとしての粒径0.1μm以下のITO等の導電性超微粉と、バインダーとしての熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂と、溶剤と、分散剤等の添加剤とから成り、印刷又は塗布後は乾燥、熱又は紫外線により硬化される。透明導電インクでは、表面抵抗を小さくするためにフライーを多量に入れる。このため、印刷又は塗布された導電膜はボーラスになる傾向があり、そのため導電膜中の空隙が光の散乱源となり、膜の光学特性を劣化させる。

【0014】例えば、フライーとしてITO超微粉を用いる場合は、ITO超微粉を溶剤又はインクの粘度調節のためにアクリル等の樹脂を溶解した溶剤に分散させて透明導電インクとする。基材上にこの導電インクを印刷

又は塗布し乾燥した後、大気中で約400°Cに加熱してインク中の樹脂及び少量残留している溶剤を酸化燃焼させる。更にこれを不活性ガス雰囲気中400°C~500°Cで加熱し、ITO微粒子間の焼結を進めると同時にITOに酸素欠損を導入して、膜の低抵抗化を行う。透明導電膜の膜特性はITO膜の厚さにより決まるが、例えば、400°Cの焼成では約1μm膜厚で約100Ω/□程度の抵抗値の膜が得られる。このようにして、例えばポリイミドフィルム上に低抵抗のITO透明導電膜を形成することができるが、ポリイミドは褐色であり、又形成されたITO膜も粒子間に空隙が存在して光を散乱させるため、膜の光学特性にも問題があり、このままでは透明導電膜として用いることはできない。

【0015】一次コーティング層を形成するインクは、フライヤーとしての粒径0.1μm以下のITO等の導電性酸化物超微粉と、バインダーとしてのアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂と、溶剤及び分散剤等の添加剤とから成る液、又はアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂を溶剤等に溶解した液である。透明導電インクは、一次コーティング層を形成するインクと同様の構成でもよいし、バインダーとしての樹脂を用いない導電性超微粉と溶剤及び分散剤等からなるインクであってもよい。

【0016】一次コーティング層を基材上に形成する理由は、一次コーティング層を形成することなく、本発明の製造工程に従って透明導電膜を作成しようすると、最後の転写工程で、転写がうまく行われないからである。その原因是、500°Cを超える高温の焼成では基材と透明導電膜中の酸化物粒子との間に焼結が進み、基材と透明導電膜との界面の密着力が強くなるからと推測される。そこで一次コーティング層を設ければ、基材と透明導電膜との界面の密着力を弱めることができる。

【0017】一次コーティング層を形成するインクでは、インク中の樹脂が少ないと、つまり導電性酸化物超微粉が多いと、基材と一次コーティング層が強く密着する。したがって、インク中の樹脂の割合を多目にすることで、基材と一次コーティング層との界面での酸化物粒子の密度を、低下させることができるのである。一次コーティング層中の樹脂は、最終的には酸化除去されるので、多少多くても抵抗に影響を与えない。一方、一次コーティング層は、酸化物粒子が粗に詰まっているので、光学的にはよくない。そのため、一次コーティング層の膜厚は、0.5μm以下がほしい。

【0018】又、一次コーティング層を形成する塗布液では、形成された一次コーティング層は最終的に完全に消失するため、膜厚を0.2μm以下にする必要がある。その膜厚が0.2μmを超えると、透明導電膜は基材に密着せず絶て剥離してしまう。

【0019】また、一次コーティング層上へ透明導電膜を印刷又は塗布するため、一次コーティング層の樹脂は、透明導電膜用の透明導電インクの溶剤に対し、溶解

しないものを用いるか、又は不活性ガス雰囲気下の熱処理で樹脂を炭素化して、耐溶剤性を持たせる必要がある。上述のように、一次コーティング層を形成するインクは、樹脂を多目に入れるが、それに対し透明導電膜用の透明導電インクでは、表面抵抗を小さくするためにフライヤーを多量に入れる。このため、印刷又は塗布により形成された透明導電膜は、ボーラスになる傾向があり、導電膜中の空隙が光の散乱因子となって、透明導電膜の光学特性を劣化させる。

【0020】例えば、フライヤーとしてITO超微粉を用いる場合は、ITO超微粉をアクリル等の樹脂を溶解した溶剤に分散させて、一次コーティング層を形成するインクとしたものを、基材上に印刷又は塗布してから乾燥させ、膜厚が0.5μm以下の一次コーティング層とする。アクリル系の樹脂を用いた場合であれば、耐溶剤性が低いため、この一次コーティング層を窒素雰囲気中400°Cで焼成し、樹脂を炭化して耐溶剤性を持たせた後、その上に透明導電膜用の透明導電インクを印刷又は塗布し乾燥する。その後大気中で300°C以上に加熱して、一次コーティング層中及び透明導電膜中の樹脂及び少量残留している溶剤を、酸化燃焼させる。更に、これを不活性ガス雰囲気中300°C以上で加熱し、ITO微粒子間の焼結を進めると同時にITOに酸素欠損を導入して、膜の低抵抗化を行う。透明導電膜の膜特性は、焼成温度、ITO膜の厚さにより決まるが、例えば、550°Cの焼成では約2μm膜厚で約50Ω/□程度の抵抗値の膜が得られる。このようにして、例えば、ガラスやポリイミドフィルム上に低抵抗のITO透明導電膜を形成することができるが、形成されたITO膜には依然として粒子間に空隙が存在して光を散乱させるため、膜の光学特性にも問題があり、このままでは透明導電膜として用いることはできない。

【0021】そこで、基材上に透明導電インクを印刷又は塗布するか、又は基材上に上記インクと透明導電インクを用いて一次コーティング層と透明導電膜を形成して焼成した後、その上から樹脂と溶剤から成るオーバーコート液でオーバーコートすると、膜中の空隙はオーバーコート液中の樹脂で埋められて光の散乱が防止され、膜の光学特性が著しく改善される。例えば、このオーバーコートにより光の透過率が、78%~81%程度から80%~83%程度まで増加し、ヘーズ値は5%~10%のものが5%~2%程度まで低下する。オーバーコート液には熱硬化性樹脂又は紫外線硬化樹脂を用いるが、膜によく浸透して膜中の空隙を埋めるように、樹脂に溶剤を混ぜてオーバーコート液の粘度を低下させることがほしい。

【0022】このように、オーバーコートにより透明導電膜の光学特性は著しく改善されるが、逆にその表面抵抗は犠牲になるため、次に述べる転写法によりその問題を解決した。バインダー用樹脂として熱可塑性樹脂を用

いる場合は、基材上に印刷又は塗布されオーバーコートされた透明導電膜を、オーバーコート液及び／又は接着剤で基板部材と貼り合わせた後、オーバーコート層、接着剤層を硬化させる。接着剤には熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂を用い、基板部材は可視光線を透過するポリエチレン(PET)、ポリエーテルサルファン(PE-S)等のプラスチックや硝子等を用いる。透明導電インクのバインダーとして用いる樹脂として熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂を用いた場合には、オーバーコート液の溶剤によるバインダー樹脂の溶解がないので、オーバーコート層を厚くすることで接着剤層の塗布を省略することができる。

【0023】基材と基板部材との貼り合わせは、基材のオーバーコート層上又は基板部材上に接着剤又はオーバーコート液を塗布した後スチールロール又はゴムロール等で1～3kgf/cm程度の線圧力を掛けながら行う。基材と基板部材を貼り合わせた後の接着剤層及びオーバーコート層の硬化は、熱硬化性樹脂を用いた場合は加熱により行うが、紫外線硬化性樹脂を用いた場合には基材又は基板部材側から紫外線照射を行うため、基材又は基板部材の何れか一方は紫外線を透過する材質のものでなければならない。以上は、オーバーコート層と接着剤と一緒に硬化させる場合であるが、これらを別々に硬化させることもできることは勿論である。即ち、オーバーコート層を硬化させた後接着剤を用いて貼り合わせ、その接着剤を硬化させる方法である。このようにして、基材と基板部材を貼り合わせ硬化させた後、基材を剥離すると透明導電膜は基板部材上へ転写される。この時基材が中間にあるオーバーコート層に基板部材よりも強力に密着していると、基材剥離の際にオーバーコート層の一部又は全部が基材上に残り転写が完全に行われないので、基板部材がプラスチックの場合にはコロナ放電処理、プライマー処理、短波長紫外線照射処理等を行い、基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行うことが望ましい。基板部材としてガラスを用いる場合も同様にシリコンカッピング処理等の密着力向上処理を行うことが好ましい。基板部材とオーバーコート層との密着力向上処理を行う代りに、基板部材とオーバーコート層が強力に接着するような接着剤を用いることもできる。例えば、基板部材としてガラスを用い、接着剤に紫外線硬化性樹脂を用いる場合、接着剤にシリコーン系のモノマーを少量添加することによりガラスとの密着力を向上させることができる。

【0024】基板部材に転写された透明導電膜は、オーバーコートによりその光学特性が著しく改善され、又転写により導電性超微粒子の導電面が表面に表われるため膜の表面抵抗も転写前と変わらない。かくして、光学特性と抵抗特性の双方を満足する透明導電膜が得られる。

【0025】

【実施例】

実施例1

フライヤーとして粒径0.03μmのITO超微粉を、バインダーとして熱可塑性樹脂を用いた透明導電インク(東北化工(株)製X-101)をスクリーン印刷法で基材としてのPETフィルム(東レ(株)製ルミラーTタイプ、厚さ100μm)上に厚さ3μmとなるように印刷し、乾燥した。次に、この透明導電膜上を紫外線硬化性樹脂を用いたオーバーコート液1(表1参照)で線径0.3mmのワイヤーバーによりオーバーコートし、室温で5分間、50℃で10分間夫々乾燥した。かくして透明導電膜とオーバーコート層の形成された基材を、基板部材としての別のPETフィルム(プライマー処理品、帝人(株)製テトロンHP-7、厚さ100μm)と、紫外線硬化性の接着剤1(表1参照)で貼り合わせた。貼り合わせは、接着剤1を基板部材上にドクターブレードコート法によりウェット膜厚で50μmとなるように塗布し、室温で5分間、50℃で10分間夫々乾燥した後、これを接着剤層とオーバーコート層が面接するように基材と重ね、スチールロールで2kgf/cmの線圧を掛けながら行った。貼り合わされた基材と基板部材を石英板(厚さ2mm)とアルミ板(厚さ3mm)とで挟み込んでから、石英板上方からメタルハライドランプで紫外線硬化を行った。硬化条件は、硬化時間10秒間、紫外線照度150mw/cm²であった。硬化後基材を剥離することにより、透明導電膜とオーバーコート層を基板部材上に転写した。紫外線照射装置としては、アイグラフィック(株)製のメタルハランドランプM01-L212、照射器(コールドミラー型)UE011-201C、電源装置UB01.51-3A/BM-E2及び熱線カットフィルターを用いた。

【0026】転写によって得られた透明導電基板と、比較として透明導電インクを基材上に印刷し乾燥硬化しただけのオーバーコートしていない透明導電膜について、光線透過率、ヘーズ値及び表面抵抗を夫々測定した。その結果は表2に示されている。又、上記透明導電基板の表面粗さを測定したところ、表面の凹凸は0.2μm以下であった。尚、これらの測定を行うに際して、透明導電基板及び透明導電膜の光線透過率及びヘーズ値は、基材或いは基板部材であるPETフィルムと一緒にスガ試験機械(株)製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、又表面抵抗は、三菱油化(株)製のローレスタMCP-T400により、夫々測定した。又透明導電性基板及び透明導電膜の表面粗さは、東京精密(株)製の表面粗さ測定機サーフコム900Aを用いて測定した。又、本実施例と比較例として用いた従来の透明導電性基板の構成を図1(a), (b)に示した。

【0027】実施例2

基板部材としてガラス板(旭硝子(株)製ソーダライムAS、厚1mm)を、接着剤として表1に示された紫外線硬化性接着剤2を夫々用い、基材と基板部材との貼り合

わせをゴムロールを用いて行い、貼り合わせ後の紫外線照射を基材側から行って硬化させた点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0028】実施例3

基材としてバフ研磨したアルミニウム板を用い、線径0.1mmのワイヤーバーでITO透明導電インクを塗布し、80°Cで10分間乾燥させた点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0029】実施例4

透明導電インクの材料として粒径0.03μmのATO超微粉を用い、線径0.1mmのワイヤーバーで透明導電インクを塗布した点以外は、実施例1と同様の方法で透明導電基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0030】実施例5

実施例1の方法において、透明導電膜が印刷されオーバーコート液が塗布されて基材を乾燥した後、メタルハライドランプで窒素雰囲気下照度150mw/cm²を以て10秒間紫外線照射することにより、透明導電膜とオーバーコート層を硬化させた。硬化後基板部材としてプライマー処理しないPETフィルムを用い、基材と基板部材とを熱硬化性の接着剤3（表1参照）で貼り合わせた。この貼り合わせは、接着剤3を基板部材上にドクターブレードコート法によりウエット膜厚で150μmとなるように塗布し、室温で5分間、80°Cで10分間乾燥後、オーバーコート層が基板部材に面接するように基材を基板部材と重ね、線圧力を掛けながら温度80°Cで熱圧着した。貼り合わされた基材と基板部材を120°C3時間で熱硬化させた後、基材を剥離して転写し、透明導電性基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0031】実施例6

ITO透明導電インク（X-101）をハードクロムメッキされたスチールロール（直径10cm）上に線径0.1mmのワイヤーバーで塗布し、約80°Cで10分間乾燥した。この上にオーバーコート液1を線径0.3mmのワイヤーバーでオーバーコートし、室温で5分間、50°Cで10分間乾燥した。このスチールロールと対向する別のスチールロールとの間に図2に示す如く基板部材としてのプライマー処理したPETフィルムを挟み、線圧力2kgf/cmでこの基板部材を透明導電インクとオーバーコート液とを塗布されたスチールロールに貼り合わせ、

その後メタルハライドランプで照度約150mw/cm²を以て硬化させ、ITO透明導電膜をスチールロールから基板部材へ転写させた。かくして得られた透明導電基板について実施例1の場合と同じ測定装置を用い光透過率、ヘーズ値、表面抵抗の測定を行った。その結果は表2に示す通りであった。

【0032】実施例7

ITO超微粉をフライヤーとし紫外線硬化樹脂をバインダーとして用いた透明導電インクを、線径0.1mmのワイヤーバーで基材としてのPETフィルム上に塗布した後、乾燥した。このITO透明導電膜をハードクロムメッキされたスチールロールを用い200kgf/cmの線圧力でロールプレス処理を行い、その後窒素雰囲気中にメタルハライドランプにより照度150mw/cm²を以て20秒間紫外線硬化させた。かくして得られた透明導電膜上にドクターブレードでオーバーコート液1をウエット膜厚150μmとなるようにオーバーコートし、50°Cで10分間乾燥した。乾燥後、基板部材としてのプライマー処理されたPETフィルムと貼り合わせた。この貼り合わせに接着剤を用いない点を除いては実施例1と同様の方法で透明導電性基板を製造した。又、光の透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0033】実施例8

透明導電インクを270メッシュスクリーンで基材としてのPETフィルム上に3μmの厚さに塗布した後乾燥し、ロールプレス処理し、紫外線硬化させて透明導電膜を得た以外は実施例7と同様の方法で透明導電性基板を製造した。又、光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0034】実施例9

ロールプレス処理を300kgf/cmの線圧力で行った点を除いて、実施例8と同様の方法で透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーズ値、表面抵抗は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表2に示す通りであった。

【0035】実施例10

粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、基材としてのポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製カブトンKタイプ、厚さ75μm）上に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布し、乾燥した。これを大気中400°Cで30分間加熱した後窒素雰囲気中にて25分間焼成した。次にこの上に紫外線硬化性樹脂を用いたオーバーコート液2（表1参照）をドクターブレードコート法でウエット膜厚が50μmとなるようにオーバーコートし、遠赤外線により約80°Cで10分間加熱し、溶剤を揮発させた。これを基板部材としてのPET

フィルム（帝人（株）製テトロンHP-7、プライマー処理品）と貼り合わせた。貼り合わせは、スチールロールを用い線圧力2Kg/cmで行った。貼り合わせ後メタルハライドランプを用い照度150mw/cm²を以て硬化時間15秒で紫外線硬化させ、基板部材としてのプライマー処理されたPETフィルムを接着させた後、基材を剥離して基板部材上にITO導電膜を転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0036】実施例11

粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤にアクリル系樹脂を溶解した液に分散させて得た透明導電インク（東北化工（株）製X-101）を、基材としてのポリイミドフィルム上に、スクリーン印刷法により、5cm×5cmの大きさで膜厚が3μmになるように印刷した点を除いては、実施例10と同様の方法で透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーツ値、表面抵抗の測定は、実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。この場合、表面抵抗の測定値は40Ω/□であるので、透明導電膜の比抵抗は、 $40\Omega/\square \times 3 \times 10^{-4} \text{ cm} = 1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ となる。

【0037】実施例12

実施例10と同様の方法で焼成したITO導電膜をオーバーコート液3（表1参照）を用いて基板部材としてのガラス板（旭硝子（株）製ソーダライムAS、厚さ1mm）に転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0038】実施例13

実施例10と同様の方法で焼成したITO導電膜をオーバーコート液4を用いて、基板部材としてのPETフィ

ルムに転写し、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

【0039】実施例14

予め窒素雰囲気中500°Cで15分間熱処理した基材としてのポリイミドフィルム上に、ITO分散液（DX-101）を線径0.1mmのワイヤーバーでコーティングし、乾燥後大気中400°Cで30分間焼いて窒素雰囲気中500°Cで15分間焼成した。これを実施例10と同様の方法で、基板部材としてのプライマー処理したPETフィルムに転写して、透明導電性基板を製造した。光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は実施例1と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

10 【0040】実施例15
ITO分散液（DX-101）10gにイソホロン2.5gを加え希釈した後、実施例13と同様の方法で透明導電性基板を製造した。その光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は、実施例1と同じ測定装置を用いて行い、結果は表3に示す通りであった。

【0041】比較例1

基板部材としてプライマー処理しないPETフィルムを用いた点を除いて、実施例1と同様の方法で透明導電性基板を製造した。製造された透明導電性基板は、導電膜及びオーバーコート層が基材から基板部材へ完全に転写されていない状態であった。この理由は、オーバーコート層と基板部材との間の密着力がオーバーコート層と基材との間の密着力と余り差がないためであると考えられる。尚、光透過率、ヘーツ値、表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用いて行い、その結果は表3に示す通りであった。

30 【0042】表1（オーバーコート液及び接着剤の組成）

種類	組成	重量%
オーバーコート液1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパン-1 メチルエチルケトン	15.5 3.9 0.6 80.0
オーバーコート液2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
オーバーコート液3	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパン-1 オルガノシラン(信越化学工業製KBM-503) メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
オーバーコート液4	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業製コーワイハードM-101 改II) メチルエチルケトン	60.0 40.0
接着剤1	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパン-1 メチルエチルケトン	46.6 11.7 1.7 40.0
接着剤2	ノボラック型ビニルエステル樹脂 トリメチロールプロパントリアクリレート オルガノシラン(信越化学工業製KBM-503) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル- プロパン-1 メチルエチルケトン	45.3 11.3 1.7 1.7 40.0
接着剤3	O-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 ノボラック型フェノール樹脂 トリフェニルホスフィン メチルイソブチルケトン	26.3 13.2 0.5 60.0

【0043】表2 (印刷転写法で得られる透明導電膜の塗膜物性)

	基材	基板部材		塗膜物性			転写状況
				表面抵抗 (Ω/□)	光線 透過率(%)	ヘーズ値 (%)	
実施例1	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	良好
			転写膜	800	83.0	6.0	
実施例2	PET フィルム	ガラス板	印刷膜	950	82.7	11.4	良好
			転写膜	1000	84.5	6.0	
実施例3	アルミ板	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1500	84.0	6.5	
実施例4	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	117000	81.0	12.5	良好
			転写膜	120000	81.9	6.8	
実施例5	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	1000	81.1	12.1	良好
			転写膜	1000	82.0	6.4	
実施例6	スチール ロール	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	測定不可	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	1300	84.6	6.1	
実施例7	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	塗布膜	1100	84.8	5.8	良好
			転写膜	1900	86.0	2.2	
実施例8	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	700	80.5	9.0	良好
			転写膜	700	82.0	3.2	
実施例9	PET フィルム	プライマー処理 PETフィルム	印刷膜	500	80.6	8.8	良好
			転写膜	500	83.2	3.1	

【0044】表3（印刷転写法で得られる透明導電膜の 塗膜物性）

	基材	基板部材		塗膜物性			転写状況
				表面抵抗 (Ω/□)	光線透過率(%)	ヘーズ値(%)	
実施例10	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	85	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	90	82.6	2.6	
実施例11	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	30	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	40	77.6	5.1	
実施例12	ポリイミド フィルム	ガラス板	焼成膜	80	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	80	84.5	1.9	
実施例13	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	95	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	95	82.4	2.8	
実施例14	ポリイミド フィルム (N.中500℃) (15分焼成)	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	50	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	50	80.5	2.5	
実施例15	ポリイミド フィルム	プライマー処理 PETフィルム	焼成膜	100	測定不可	測定不可	良好
			転写膜	110	84.5	2.4	
比較例1	PET フィルム	PETフィルム	印刷膜	900	82.5	11.3	部分的に転写されず
			転写膜	測定不可	測定不可	測定不可	

【0045】実施例16

表4に示す一次コーティング液1を基材であるソーダライムガラス(60mm×120mm×3mm厚さ)に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で50°C、5分間乾燥し、膜厚0.4μmの一次コーティング層を形成した。次に、その上に平均粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク(東北化工(株)製DX-101)を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で50°C、5分間乾燥して、膜厚2.0μmの透明導電層を形成した。これを大気中550°C、1時間、続いて窒素ガス中550°C、15分間加熱した。この上に表4に示すオーバーコート液5を塗布した後、遠赤外線加熱で50°C、5分間乾燥し、脱溶剤した後、基板部材であるプライマー処理したポリエステルフィルム(帝人(株)製1P-7、100μm厚)と、線厚10Kgf/cmで貼り合わせた。貼り合わせ後、メタルハライドランプにより、照度150mW/cm²、10秒間紫外線照射して、オーバーコート層を硬化させた後、基材のソーダライム硝子を剥がし、透明導電層を基板部材側へ転写して、透明導電性基板を得た。紫外線照射装置としては、実施例1の場合と同じものを用いた。

30

40

50

【0046】転写によって得られた透明導電性基板の光線透過率、ヘーズ値及び表面抵抗を夫々測定した。その結果は表5に示されている。又、実施例透明導電性基板の表面粗さを測定したところ、表面の凹凸は0.2μm以下であった。尚、これらの測定に際しては、実施例1で用いたのと同じものを用いた。得られた透明導電膜の厚さは、透過型電子顕微鏡により測定した。この結果、表5から明らかなように、焼成によりコーティング層が収縮していることが観察された。

【0047】実施例17

オーバーコート液として表4のオーバーコート液6を用いた点以外は、実施例16と同じ材料、条件及び手順により透明導電性基板を製造した。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0048】実施例18

表4に示す一次コーティング液2を基材としてのソーダライムガラス(75mm×75mm×1mm厚さ)に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後、遠赤外線加熱で乾燥し、厚さ0.4μmの膜を形成した。この膜を窒素雰囲気下400°Cで10分間熱処理してアクリル樹脂を炭化させ、一次コーティング層を形成した。次に、その

上に平均粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚2.0μmの透明導電層を形成した。これ以降は、実施例16と同じ材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0049】実施例19

表4に示す一次コーティング液3を基材としての低アルカリガラス（75mm×75mm×1mm厚さ）に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥し、厚さ約0.04μmの膜を形成した（測定膜厚が非常に薄いため、膜厚は、一次コーティング液中の樹脂の濃度と、形成されるべき膜の厚さとの関係を示すグラフを作成して、そのグラフから読み取った。）この膜に、平均粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚2.0μmの透明導電層を形成した。これを大気中650°C、30分間、続いて窒素ガス中650°C、10分間加熱した。これ以降は、実施例16と同じ材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

*

*【0050】比較例2

一次コーティング層を形成しない点を除いて、実施例16と同様の材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0051】比較例3

一次コーティング層を形成しない点を除いて、実施例17と同様の材料、条件及び手順を用いて透明導電性基板を得た。その光透過率、ヘーズ値及び表面抵抗は実施例1の場合と同じ測定装置を用い、結果は表5に示す通りであった。

【0052】比較例4

表4に示す一次コーティング液4を基材としての低アルカリガラス（75mm×75mm×1mm厚さ）に、線径0.1mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥し、厚さ0.4μmの膜を形成した。この膜に、平均粒径0.03μmのITO超微粉を有機溶剤に分散させた透明導電インク（東北化工（株）製DX-101）を、線径0.075mmのワイヤーバーで塗布した後乾燥して、膜厚約1.5μmの透明導電層を形成した。これを大気中650°C、30分間焼成したところ、透明導電層は基材から離れて剥離してしまった。

【0053】表4（一次コーティング液及びオーバーコート液の組成）

種類	組成	重量%
一次コーティング液1	ITO超微粉（住友金属鉱山（株）製UF-P-HX） シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	6.3 6.3 87.4
一次コーティング液2	ITO超微粉（住友金属鉱山（株）製UF-P-HX） アクリル樹脂 イソホロン	5.0 5.0 90.0
一次コーティング液3	シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	1.0 99.0
一次コーティング液4	シアノレジン（信越化学工業（株）製CR-S） シクロヘキサン	10.0 90.0
オーバーコート液5	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業（株）製コーエイハードM-101) メチルエチルケトン	60.0 40.0
オーバーコート液6	紫外線硬化性樹脂 (広栄化学工業（株）製コーエイハードT-102改1) メチルエチルケトン	60.0 40.0

【0054】表5（印刷転写法で得られた透明導電膜の塗膜物性）

	一次コート イング層	オーバー コート層	導電層 の厚さ μm	塗膜物性				転写 状況	備考
				表面 抵抗 (Ω/□)	比抵抗 (Ω・cm)	光透過 率 (%)	ヘーズ 値 (%)		
実施例 16	一次コート イング液1	オーバー コート液5	2.2	42	9.2×10^{-3}	85.6	3.1	良好	
実施例 17	一次コート イング液1	オーバー コート液6	2.2	38	8.4×10^{-3}	85.6	2.8	良好	
実施例 18	一次コート イング液2	オーバー コート液5	2.1	45	9.5×10^{-3}	85.8	2.9	良好	
実施例 19	一次コート イング液3	オーバー コート液5	2.0	30	6.0×10^{-3}	85.7	3.0	良好	
比較例 2	ナシ	オーバー コート液5						部分的に転写されない。	
比較例 3	ナシ	オーバー コート液6						不可	
比較例 4	一次コート イング液4								焼成時 ITO膜剥離

【0055】

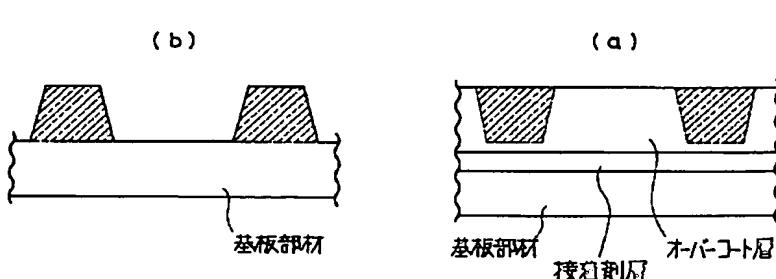
【発明の効果】 上述の如く本発明によれば、印刷法では得られなかった $30\Omega/\square$ 程度の低い抵抗値と、優れた光学特性とを有する透明導電性基板を提供することができる。又、透明導電膜の平滑度も著しく向上するため、液晶装置等の如く表面の平滑性を要求される用途にも適した透明導電性基板を得ることができる。

* 【図面の簡単な説明】

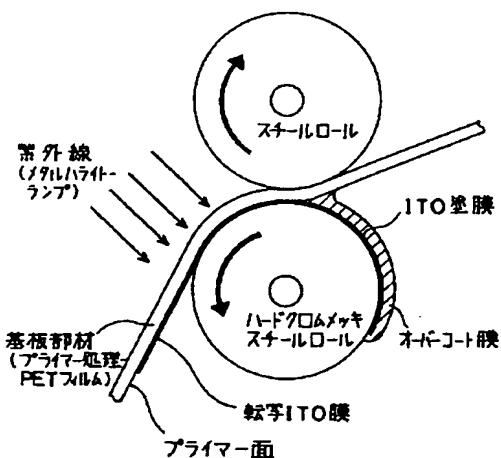
【図1】(a)は本発明による透明導電性基板の一実施例の構成図、(b)は従来の透明導電性基板の構成図である。

【図2】実施例6における転写の状態を示す説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.CI.³
H 05 B 33/28

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所